

JP00/06812

PCT/JP00/06812

日 本 国 特 許 庁

29.09.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月10日

REC'D 17 NOV 2000

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-242823

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

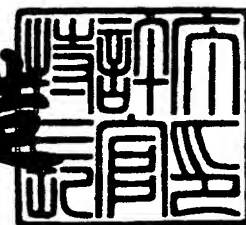
積水化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3090099

【書類名】 特許願

【整理番号】 00P01527

【提出日】 平成12年 8月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/66

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 松本 弘丈

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 藤原 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社  
内

【氏名】 野里 省二

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

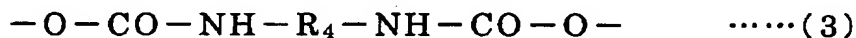
【発明の名称】 熱可塑性エラストマーからなる繊維および布帛

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素／酸素原子比が2.0～2.5のポリエーテル成分を50～95重量%含み、ガラス転移温度が-20℃以下の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とする繊維。

【請求項2】 上記熱可塑性エラストマーが、一般式(3)で表されるウレタン結合成分を含むものであることを特徴とする請求項1記載の繊維。

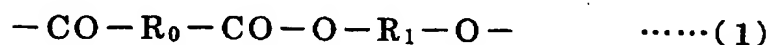
【化1】



$R_4$  ; 炭素数2～15の、アルキレン基、フェニレン基、又は、  
メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

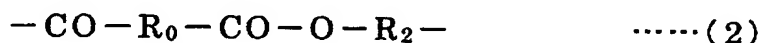
【請求項3】 上記熱可塑性エラストマーが、一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成され、前記短鎖ポリエステル成分が50～100重量%、前記長鎖ポリエステル成分が50～0重量%であるポリエステル系共重合体と、ポリエーテルのブロック共重合体であって、ポリエステル系共重合体及びポリエーテルは一般式(3)で表されるウレタン結合成分によって結合されているものであることを特徴とする請求項1又は2記載の繊維。

## 【化 2】



$\text{R}_0$  ; 炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基

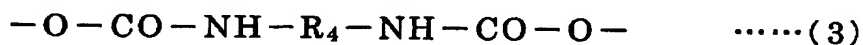
$\text{R}_1$  ; 炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基



$\text{R}_0$  ; 炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基

$\text{R}_2$  ;  $-\text{R}_3-\text{O}-$  で表される単位の繰返しで構成される成分  
であり、数平均分子量 500 ~ 5000

$\text{R}_3$  ; 炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基



$\text{R}_4$  ; 炭素数 2 ~ 15 の、アルキレン基、フェニレン基、又は、  
メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 記載の繊維からなる布帛。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、吸水性、放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる繊維及び該繊維からなる布帛に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

吸水性及び放湿性に優れた素材からなる繊維は吸汗性に優れるとともに、汗の処理能力に優れ、ドライタッチでサラサラ感のある布帛を提供できることが知られている。

従来、弾性繊維としてポリウレタン系のものが用いられていたが、最近では、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような高結晶性のポリエステルをハードセグメント、ポリテトラメチレングリコールのようなポリ

アルキレングリコールをソフトセグメントとしたエステル系エラストマーからなる弾性繊維が注目されている。しかしながら、これらの素材は疎水性が高いため布帛とした場合には吸湿性に限界があり、ドライタッチの布帛を提供することが出来なかった。

## 【0003】

吸水性及び放湿性に優れた素材としては特開昭59-111847にあるようにソフトセグメントの組成、量を特定したエステル系エラストマーや特開昭62-290714にあるような熱可塑性ウレタンエラストマーが知られているが、吸湿性、乾燥性はまだ不十分であった。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、吸水性、放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる繊維と該繊維からなる布帛を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

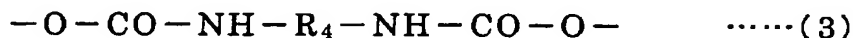
請求項1記載の発明の繊維は、炭素／酸素原子比が2.0～2.5のポリエーテル成分を50～95重量%含み、ガラス転移温度が-20℃以下の熱可塑性エラストマーからなるものである。

## 【0006】

請求項2記載の発明の繊維は、請求項1記載の発明の繊維において、上記熱可塑性エラストマーが、一般式(3)で表されるウレタン結合成分を含むものである。

## 【0007】

## 【化3】



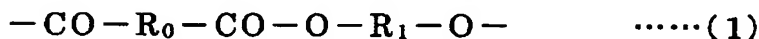
$R_4$  ; 炭素数2～15の、アルキレン基、フェニレン基、又は、  
メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

## 【 0 0 0 8 】

請求項 3 記載の発明の繊維は、請求項 1 又は 2 記載の発明の繊維において上記熱可塑性エラストマーが、一般式 (1) で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式 (2) で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成され、前記短鎖ポリエステル成分が 5 0 ～ 1 0 0 重量%、前記長鎖ポリエステル成分が 5 0 ～ 0 重量%であるポリエステル系共重合体と、ポリエーテルのブロック共重合体であって、ポリエステル系共重合体及びポリエーテルは一般式 (3) で表されるウレタン結合成分によって結合されているものである。

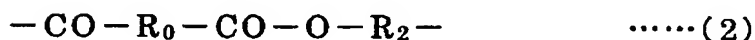
## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 4 】



$\text{R}_0$  ; 炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基

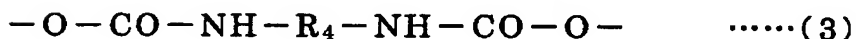
$\text{R}_1$  ; 炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基



$\text{R}_0$  ; 炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基

$\text{R}_2$  ;  $-\text{R}_3-\text{O}-$  で表される単位の繰り返しで構成される成分であり、数平均分子量 500 ～ 5000

$\text{R}_3$  ; 炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基



$\text{R}_4$  ; 炭素数 2 ～ 15 の、アルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

## 【 0 0 1 0 】

請求項 4 記載の発明の布帛は、請求項 1、2 又は 3 記載の発明の繊維からなるものである。

## 【 0 0 1 1 】

本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは炭素／酸素原子比が 2. 0

～2.5のポリエーテル成分を50～95重量%含んでいる。

【0012】

上記ポリエーテル成分としては、炭素／酸素原子比が2.0であるポリエチレングリコールに由来するものであってもよいし、あるいはポリエチレングリコールとポリエーテルとの混合物に由来するものであってもよい。混合物とした場合には、平均して炭素／酸素原子比が2.0～2.5であればよい。上記ポリエーテルとしては、ポリ1,3プロピレングリコール、ポリ1,2プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ（エチレングリコールーテトラメチレングリコール）共重合体、ポリ（エチレングリコーループロピレングリコール）共重合体等が挙げられる。

炭素／酸素原子比が2.5を超えると、熱可塑性エラストマーと水との親和性が低下し、繊維の吸湿性が低下してしまう。

【0013】

上記ポリエーテル成分の数平均分子量は、好ましくは500～3000である。上記ポリエーテル成分の数平均分子量が500よりも小さい場合には、繊維の柔軟性が低下し、エステル系エラストマーの分子運動性が低下して繊維の放湿性が低下することがある。又、3000よりも大きい場合には、他の成分との相溶性が低くなるため、得られるエステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な機械強度が得られない場合がある。より好ましくは、数平均分子量1000～2000のものが用いられる。

【0014】

上記ポリエーテル成分が、熱可塑性エラストマー中50重量%よりも少ない場合には、繊維の柔軟性が低下し、また熱可塑性エラストマー中の分子運動性が高い成分が少なくなることにより放湿性も低下する。95重量%よりも大きい場合には、十分な機械強度が得られない。好ましくは55～90重量%である。

【0015】

本発明において用いられる熱可塑性エラストマーのガラス転移温度は-20℃以下である。-20℃よりも高い場合、低温におけるゴム弾性が低下し、また分子運動性も低下するため繊維の放湿性も低下してしまう。好ましくは-30℃以

下である。

本発明におけるガラス転移温度は、「粘弾性測定で得られる損失正接 ( $\tan \delta$ ) の極大のうち熱可塑性エラストマーのミクロブラウン運動に起因する極大が現れる温度」と定義する。このガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーター（例えば、レオメトリックサイエンティフィックエフイー製 RSA-II）により測定される。

#### 【0016】

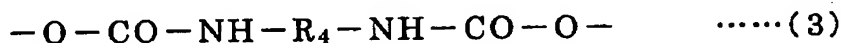
ガラス転移温度の測定条件の例を以下に示す。

装置：レオメトリックサイエンティフィックエフイー製 RSA-II、測定温度： $-100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度： $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数： $1.6\text{ Hz}$ 、ひずみ： $0.05\%$ 、試料：矩形片（厚さ  $0.5\text{ mm}$ 、幅  $3\text{ mm}$ ）

#### 【0017】

本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは、一般式（3）で表されるウレタン結合成分を含んでいるものが好ましい。

#### 【化5】



$\text{R}_4$  ; 炭素数 2~15 の、アルキレン基、フェニレン基、又は、  
メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

#### 【0018】

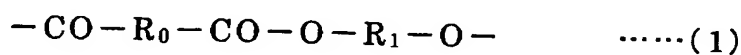
上記一般式（3）で表されるウレタン結合成分を含んでいる熱可塑性エラストマーとしては、分子末端に水酸基を有する化合物とイソシアネート化合物の重付加反応によって得られたものが挙げられ、例えば、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルエステルエラストマーをイソシアネート化合物により鎖延長したもの、ポリエーテルアミドエラストマーをイソシアネート化合物により鎖延長したもの、あるいはポリエステル系共重合体とポリエーテルをジイソシアネートで反応させたエステル系エラストマー等が挙げられる。

#### 【0019】



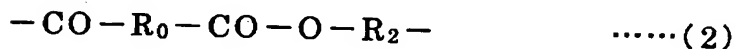
本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは、一般式(1)で表される短鎖ポリエステル成分及び一般式(2)で表される長鎖ポリエステル成分の繰り返しから構成され、前記短鎖ポリエステル成分が50～100重量%、前記長鎖ポリエステル成分が50～0重量%であるポリエステル系共重合体と、ポリエーテルのブロック共重合体であって、ポリエステル系共重合体及びポリエーテルは一般式(3)で表されるウレタン結合成分によって結合されているものであることが好ましい。

【化6】



$\text{R}_0$  ; 炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基

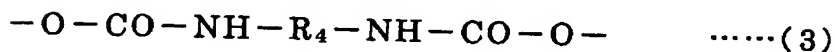
$\text{R}_1$  ; 炭素数2～8のアルキレン基



$\text{R}_0$  ; 炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基

$\text{R}_2$  ;  $-\text{R}_3-\text{O}-$ で表される単位の繰り返しで構成される成分であり、数平均分子量500～5000

$\text{R}_3$  ; 炭素数2～8のアルキレン基



$\text{R}_4$  ; 炭素数2～15の、アルキレン基、フェニレン基、又は、メチレン若しくはアルキレン基とフェニレン基が結合したもの

【0020】

上記一般式(1)及び一般式(2)において、2価の芳香族炭化水素基 $\text{R}_0$ を含むジカルボン酸及びエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。

## 【0021】

上記一般式(1)において、炭素数2～8のアルキレン基 $R_1$ を含むジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキシジルメタノール等が挙げられる。

## 【0022】

上記一般式(2)において、 $R_2$ は $-R_3-O-$ で表される単位の繰り返しで構成される成分であり、数平均分子量は500～5000のものが好ましい。数平均分子量が500よりも小さい場合には、上記ポリエステル系共重合体のブロック性が低下し融点が低くなるため、繊維の高温での機械強度が低くなることがあり、5000よりも大きい場合には、ポリエーテルとの相溶性が低くなるためエステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度の繊維が得られないことがある。さらに好ましくは500～2000である。

## 【0023】

上記 $R_3$ は、炭素数2～8のアルキレン基を表し、 $-R_3-O-$ で表される単位の繰り返しで構成される成分としては、アルキレン基 $R_1$ を含むジオール成分と同じものが挙げられ、 $R_2$ としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 3-プロピレングリコール)、ポリ(1, 2-プロピレングリコール)、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。

これらは、各々、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0024】

上記ポリエステル系共重合体は下記の方法によって重合することが可能である。例えば、テレフタル酸ジメチルエステルをポリエーテル及び過剰の低分子量のジオールと共に、触媒の存在下において200℃で加熱してエステル交換反応を行い、これに引き続いて、減圧下240℃において重縮合反応を行うことにより、ポリエステル系共重合体を得ることができる。

上記ポリエステル系共重合体の構成成分中、上記一般式(1)で表される短鎖

ポリエステル成分が占める割合は50～100重量%が好ましく、50重量%よりも少ない場合には、ポリエステル系共重合体の融点が低くなり、繊維の高温での機械的強度に悪影響を与えることがある。

【0025】

上記ポリエステル系共重合体の数平均分子量は、好ましくは500～10000である。

数平均分子量が500未満の場合、得られるエステル系エラストマーのブロック性が低くなるため、繊維の高温での機械的強度に悪影響を与えることがあり、又、10000を超えると、ポリエーテルとの相溶性が低くなるためエステル系エラストマーの重合度が上がらず、十分な強度の繊維が得られないことがある。さらに好ましくは500～5000である。

【0026】

上記ポリエーテルとしては、上記ポリエーテル成分として記載したものと同様のものが用いられる。

【0027】

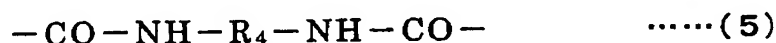
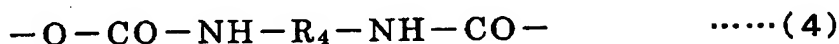
本発明で用いられる熱可塑性エラストマーは、上記ポリエステル系共重合体とポリエーテルのブロック共重合体であって、上記ポリエステル系共重合体及びポリエーテルは上記一般式(3)で表されるウレタン結合成分によって結合されているものが好ましく、このような熱可塑性エラストマーを得るには、上記ポリエステル系共重合体及びポリエーテルと、例えば、ジイソシアネート化合物を反応させればよい。

【0028】

上記ポリエステル系共重合体及びポリエーテルは通常、両末端に水酸基を有するが、5当量%以下でカルボキシル基を有していてもよい。このとき、上記ジイソシアネート化合物と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は一般式(3)のウレタン結合成分、一方が水酸基でもう一方がカルボキシル基の場合は一般式(4)のウレタン結合成分によって結合される。これらのウレタン結合成分の中には、ポリエステル系共重合体の末端官能基がカルボキシル基の場合、一般式(5)のジイソシアネート化合物によって結合される部分も一部含まれていてもよ

い。

【化7】



【0029】

上記ジイソシアネート化合物は、同一分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物であればその構造は特に限定されず、イソシアネート化合物1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0～2.2の範囲にあるものが好ましい。上記平均イソシアネート基数2.0のイソシアネート化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1,2-エチレンジイソシアネート、1,3-プロピレンジイソシアネート、1,4-ブタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0030】

また、上記1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.2を超えるイソシアネート化合物を使用する場合は、例えば、平均イソシアネート基数が2.0であるイソシアネート化合物と混合することにより、1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0～2.2の範囲となるようにすることが好ましい。

【0031】

上記1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0よりも大きいイソシアネート化合物としては、ポリメリックMDIが代表的であり、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ミリオネートMR200」（平均イソシアネート基数＝2.8）が挙げられる。上記1分子当たりの平均イソシアネート基数が2.0よりも大きいイソシアネート化合物としては、その他トリフェニルメタント

リイソシアネート（イソシアネート基数 3.0）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート（イソシアネート基数 3.0）、ヘキサメチレントリイソシアネート（イソシアネート基数 3.0）等が挙げられる。

### 【0032】

上記ジイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基と、上記ポリエステル系共重合体およびポリエーテルに含まれるイソシアネート基と反応しうる活性水素を含む基との当量比は 0.80～1.05 が好ましい。当量比が 0.80 よりも小さい場合には、得られる熱可塑性エラストマーの分子量は低くなり十分な機械強度の繊維が得られない場合がある。1.05 よりも大きい場合には、得られる熱可塑性エラストマー中に不安定なアロハネート基あるいはビユーレット基といった副反応生成物が多くなり、成形性の低下、あるいは経時的な物性低下が顕著になる場合がある。好ましい当量比は 0.90～1.01 である。この場合、アロハネート基あるいはビユーレット基が生成しにくく、かつ、得られる熱可塑性エラストマーの分子量も大きくなり物性の優れた繊維となる。1 分子当たりの平均イソシアネート基数の値は、メーカー保証値をそのまま用いることができる。

### 【0033】

上記ポリエステル系共重合体は、その分子末端に 95 当量%以上の水酸基を有していることが好ましい。ポリエステル系共重合体の末端官能基としては水酸基とカルボキシル基が考えられるが、水酸基が 95 当量%よりも少ない場合には、ジイソシアネート化合物との反応性が低下し、熱可塑性エラストマーの重合度が上がらず、十分な機械強度の繊維が得られないことがある。

ポリエステル系共重合体の末端官能基は酸価及び水酸基価を用いて定量を行うことができる。尚、酸価及び水酸基価は以下の方法で測定することができるが、メーカー保証値をそのまま用いてもよい。

酸価：試料をベンジルアルコール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた後、フェノールレッド指示薬を用いて中和滴定を行い酸価を求める。

水酸基価：試料と無水コハク酸をニトロベンゼン／ピリジン混合溶媒に溶解させた後、10 時間反応させ、反応液をメタノールで再沈させる。得られた反応生

成物について上記酸価測定を行い、水酸基価とする。

#### 【0034】

本発明で用いられる熱可塑性エラストマーの製造方法としては、ポリエーテル及びジイソシアネート化合物とを反応させてプレポリマーを得、その後上記ポリエステル系共重合体とを反応させることにより得る方法が好ましい。

上記方法によれば、ポリエーテルとジイソシアネート化合物とを先に反応させることにより、両末端が完全にイソシアネート化されたプレポリマーを上記ポリエステル系共重合体と反応させることができるので、上記ポリエステル系共重合体が単独でジイソシアネート化合物により鎖延長することがない。又、プレポリマーと上記ポリエステル系共重合体の一部が反応することにより、ポリエーテルと上記ポリエステル系共重合体の相溶化剤的作用が働き、ポリエーテルと上記ポリエステル系共重合体の相溶性が劣る場合であってもエラストマー化がすることが可能となる。

さらに、上記ポリエステル系共重合体、ポリエーテル、およびジイソシアネート化合物の当量を制御することにより、熱可塑性エラストマーの末端にポリエステル系共重合体を配置することが可能となり、このことにより高融点化が可能となり、成形性あるいは高温物性の向上につなげることができる。

#### 【0035】

上記熱可塑性エラストマーの製造方法の詳細を以下に説明する。まず、一段階目の工程では、ポリエーテルとジイソシアネート化合物とを反応させる。ここで、ジイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基と、ポリエーテルに含まれるイソシアネート基と反応しうる活性水素を含む基との当量比が1.1～2.2であることが好ましい。1.1未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに二段階目の反応を阻害する可能性がある。2.2を超えると、未反応のジイソシアネート化合物が残るため、二段階目の反応時に副反応を引き起こす可能性がある。より好ましい当量比は1.2～2.0である。上記一段階目の工程において、反応温度は、100～240℃が好ましい。100℃未満であると、十分に反応が進行しない可能性があり、240℃を越えると、ポリエーテルが分解する可能性がある。より好ましくは、160～220℃である。

0℃である。

二段階目の工程では、一段階目の工程で生成したプレポリマーとポリエステル系共重合体とを反応させる。ここで、一段階目の工程で用いたイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基と、一段階目の工程で用いたポリエーテルに含まれるイソシアネート基と反応しうる活性水素を含む基と二段階目の工程で用いるポリエステル系共重合体に含まれるイソシアネート基と反応しうる活性水素を含む基とを合わせた量とが当量比0.8～1.05となるように、ポリエステル系共重合体の量を決定しなければするのが好ましい。特に、当量比を0.8より大きく1.0より小さくした場合、得られる熱可塑性エラストマーの末端は、ポリエステル系共重合体となる。

上記二段階目の工程において、反応温度は100～240℃が好ましい。100℃未満であると、十分に反応が進行しない可能性があり、240℃を越えるとプレポリマーが分解する可能性があり、熱可塑性エラストマーの強度が不十分である可能性がある。より好ましくは、160～220℃である。

ここで、ポリエステル系共重合体は加熱により別途溶融させポンプなどを用いてプレポリマーに添加しても良いし、ポリエステル系共重合体を押出機により加熱溶融した後、プレポリマーを添加しても良い。

#### 【0036】

上記反応は、バルク反応によることが好ましい。バルク反応を行うことにより、特に二段階目の反応性が向上する。また、反応設備として一軸あるいは二軸押出機が用いられるが特に限定されるものではない。好ましくは、攪拌、混合の効率の良さから同方向回転型二軸押出機ならびに異方向回転型二軸押出機が用いられ、より好ましくは同方向回転かみ合い型二軸押出機が用いられる。この設備を使うことによって、特に二段階目の反応性が向上する。また、一段階目と二段階目の反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

#### 【0037】

上記熱可塑性エラストマーの製造方法において、上記混合時に触媒を用いても良い。上記触媒としては、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート

、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が好ましい。上記触媒は二種類以上併用してもよい。

## 【0038】

本発明で用いられる熱可塑性エラストマーには、安定剤が使用されていてもよく、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス{2-3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- $\alpha$ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス(*p*-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル 3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル 3, 3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤等が挙げられる。

## 【0039】

本発明で用いられる熱可塑性エラストマーには、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、その他の無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤が使用されていてもよい。

上記繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

上記無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられ、その他の無機物としては、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。

上記難燃剤としては、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙



げられる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

上記帯電防止剤としては、例えば、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

上記高級脂肪酸塩としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0040】

本発明で用いられる熱可塑性エラストマーは、他の熱可塑性樹脂やゴム成分を添加してその性質を改質して用いてもよい。

上記他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等が挙げられる。

上記ゴム成分としては、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

#### 【0041】

本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーからなるものである。本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーと他の繊維との複合繊維であってもよいが、好ましくは上記熱可塑性エラストマーが10重量%以上含有しているものが好ましい。10重量%未満である場合には、上記熱可塑性エラストマーが有する吸水性及び放湿性が十分に発揮されない。

## 【0042】

本発明の繊維は、上記熱可塑性エラストマーを常法に従って製糸することによって製造することができる。即ち、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマーを従来公知の乾式紡糸法、湿式紡糸法、熔融紡糸法等によって繊維を製造することができる。形態はステープル、フィラメントのいずれであっても良い。

細いデニール化が可能な点において紡糸法が好ましく、具体的には熱可塑性エラストマーを一度ペレット化した後熔融紡糸するか、あるいは熔融重合して得られる熱可塑性エラストマーを直接紡糸口金を通して紡糸する方法が採用できる。紡糸安定性の点からは重合直結紡糸する方法が好ましい。熔融紡糸し、得られた未延伸糸を熱処理もしくは延伸熱処理しても良い。

## 【0043】

本発明の布帛は、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維からなるものである。本発明の布帛は、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維と、他の樹脂からなる繊維と組み合わせたものであっても良い。布帛が上記熱可塑性エラストマーからなる繊維を含有しない場合、布帛は吸湿、吸汗性が低く、この布帛を衣料に使用した場合、汗によるべたつき感が発生する。

## 【0044】

## (作用)

繊維の吸湿・吸水性は繊維表面への水分子吸着に支配されており、放湿性は繊維中の水分子の拡散、低水蒸気圧側表面からの蒸発に支配されている。本発明において用いられる熱可塑性エラストマーは、特定のソフトセグメント組成を有することにより水との親和性を高めており、水分子の吸着を促進している。さらに、特定のガラス転移温度とソフトセグメント量を有することによりエラストマーの分子運動性を高めており、水分子の拡散を促進している。これらの分子設計により、上記熱可塑性エラストマーからなる繊維及び繊維からなる布帛は従来にない非常に高い吸水性及び放湿性を有した繊維及び布帛となる。

## 【0045】

## 【発明の実施の形態】

以下に実施例を掲げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施

例のみに限定されるものではない。

〔ポリエステル系共重合体の製造〕

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.3重量部、及びトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。

【0046】

エステル交換反応の進行は留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は15分で2mmHg以下の減圧度に達した。この状態で10分重縮合反応を行った結果、白色のポリエステル系共重合体112重量部が得られた。このポリエステル系共重合体は数平均分子量が2000、酸価ならびに水酸基価は、それぞれ、5.0 ( $\mu\text{eq/g}$ ) および1000 ( $\mu\text{eq/g}$ ) であった。

【0047】

〔熱可塑性エラストマーの製造〕

ポリエーテルとして数平均分子量1000、水酸基価2000 ( $\mu\text{eq/g}$ )、酸価0 ( $\mu\text{eq/g}$ ) のポリエチレングリコール300重量部と、イソシアネート化合物として平均イソシアネート基数2.0NCO価8000 ( $\mu\text{eq/g}$ ) の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート87.5重量部を二軸押出機(東芝機械製 L/D=58)の第1バレルから供給、同押出機の第5バレルからポリエステル系共重合体100重量部を強制サイドフィーダーを用いて供給して溶融混合を行い、炭素/酸素原子比が2.0のポリエーテル成分を62重量%含む、ガラス転移温度が-30℃の、炭素熱可塑性エラストマーのペレットを得た。混練温度は200℃であった。

なお、NCO価とは1g当たりの末端NCO数のことをいい、 $1/M \times$  (イソシアネート基数) で表される。

【0048】

## 〔熱可塑性エラストマー弾性糸の紡糸〕

上記で得られた熱可塑性エラストマーペレットを80℃オーブン中で10時間乾燥後、通常の溶融紡糸機を用いて、紡糸温度210℃、紡糸速度600m/分、吐出量40g/分で溶融紡糸し、600デニール/10Fの未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を延伸速度200m/分、延伸倍率3倍で延伸した後、120℃の熱処理板上を通過させ、50%の熱収縮処理を行い、熱可塑性エラストマー弾性糸を得た。

【0049】

## (実施例1)

上記熱可塑性エラストマー弾性糸を用い、目付50 (g/m<sup>2</sup>) の織物を作成した。得られた織物を以下の方法で評価を行い、その結果を表1に示した。

【0050】

## 〔吸水率〕

10cm×10cmに織物を切り出し23℃50%RHの雰囲気下に24時間放置した後、質量を計測し、初期重量(W0)とした。次にこの試料を23℃の蒸留水に10時間浸漬し、余分な水分をろ紙により取り除いた後、その質量を計測し、吸水重量(W1)とした。

吸水率(%) =  $W1/W0 \times 100$  と定義する。

## 〔放湿特性(乾燥時間)〕

吸水率測定に用いた織物を乾燥時間測定装置に取り付け23℃50%RHの雰囲気下に放置し、自然乾燥するまでの時間を測定した。

【0051】

## (実施例2)

## 〔ポリエステル系共重合体の製造〕

上記熱可塑性エラストマー弾性糸50重量%とエーテル系ポリウレタン系弾性糸(東洋紡製エスパ(70デニール))50重量%を用い、目付50 (g/m<sup>2</sup>) の織物を作成し、実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0052】

## (比較例1)

エーテル系ポリウレタン系弾性系（東洋紡製エスパ（70デニール））を用い、目付50（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）の織物を作成し、実施例1と同様にして評価し、その結果を表1に示した。

【0053】

【表1】

	吸水率 (%)	乾燥時間 (分)
実施例1	150	100
実施例2	80	90
比較例1	10	110

【0054】

【発明の効果】

水との親和性が高く、分子運動性に優れた熱可塑性エラストマーを用いることにより、吸水性及び放湿性に優れた熱可塑性エラストマーからなる弾性系ならびに布帛を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 吸水性及び放湿性に優れた熱可塑性エラストマーを用いた繊維及びこの繊維を用いた布帛を提供する。

【解決手段】 炭素／酸素原子比が2.0～2.5のポリエーテル成分を50～95重量％含み、ガラス転移温度が－20℃以下の熱可塑性エラストマーからなることを特徴とする繊維。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社

